



TITLE:

Studies on Sr-Fe Mixed Oxides for Purifying Automotive Exhaust Gas(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Beppu, Kosuke

CITATION:

Beppu, Kosuke. Studies on Sr-Fe Mixed Oxides for Purifying Automotive Exhaust Gas. 京都大学, 2018, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2018-03-26

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k21122>

RIGHT:

許諾条件により本文は2019-03-25に公開; 許諾条件により要旨は2018-06-01に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	別 府 孝 介
論文題目	Studies on Sr-Fe Mixed Oxides for Purifying Automotive Exhaust Gas (自動車排気ガス浄化を指向した Sr-Fe 系複合酸化物に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本学位論文は、自動車排気ガス浄化を指向したペロブスカイト型 Sr-Fe 系複合酸化物の酸素貯蔵能およびその触媒担体効果に関する研究成果をまとめたものであり、2 編 7 章から構成される。第 1 編（第 1-4 章）では Sr-Fe 系複合酸化物の酸素貯蔵能および、その性能向上手法について取り扱っており、第 2 編（第 5-7 章）は Sr-Fe 系複合酸化物を触媒担体とした貴金属触媒上での NO 選択還元についての研究成果である。</p> <p>第 1 章では、Sr-Fe 系複合酸化物である $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ および $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ の還元雰囲気下での構造安定性および酸素貯蔵能について検討している。$\text{SrFeO}_{3-\delta}$ は 1223 K において水素還元処理を施すと、金属鉄と $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ の副生が起きた。一方、$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ に同様の還元処理を施しても、結晶構造の基本骨格を維持しながら $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ へと還元されることを明らかにした。つまり、$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ は $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ と比較して還元条件において高い構造安定性を持つことを見出した。また、$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ は $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.75}$ と $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ の間でトポタクティックな酸素の吸蔵放出が可逆的に起きていることを明らかにし、既存材料である $\text{Pt/Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$ を越える酸素貯蔵能を示した。つまり、$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ は $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$ の代替材料として適用可能であると結論している。</p> <p>第 2 章では、第 1 章での検討結果に基づき、$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ の酸素貯蔵能の向上を目的とし、$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ への Pd 担持効果について検討を行っている。その結果、$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ への Pd の担持は格子酸素の放出挙動を劇的に向上させることを見出した。$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ 上へ高分散に担持された金属 Pd 粒子が還元剤である水素の吸着と解離を促進したため、酸素の放出温度の低温化および放出速度の向上が達成されたと結論した。また、この酸素放出温度の低温化は、合成が困難とされている、水を結晶構造に含む層状ペロブスカイト構造 ($\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) の容易な合成も可能としている。以上の結果は、$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ 上での表面反応が格子酸素の放出に大きく寄与していることを提案している。</p> <p>第 3 章では、$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ の Fe サイトへの遷移金属 (Mn, Co および Ni) の添加が酸素貯蔵能に与える影響についての検討が示されている。その結果、$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ へ異種元素を固溶させることで酸素貯蔵能（酸素貯蔵量、貯蔵・放出速度）の向上をもたらすことを見出した。特に、Co 添加試料は水素流通下において最も低温で酸素を放出し、Mn 添加試料が最も速い酸素の貯蔵放出速度を示すことを明らかにした。酸素放出後の Co および Ni 添加試料では、Fe や遷移金属周りの局所構造の配列が不規則になっていた。一方、Mn 添加試料では酸素放出後においても Fe および Mn 周りの局所構造の配列が維持されていた。これらの結果は、格子酸素の放出速度が、Sr-Fe 系複合酸化物の表面酸素と水素の反応性だけでなく、酸素放出前後の微細な構造変化にも大きく依存していることを論証している。</p> <p>第 1 章での検討結果において、$\text{SrFeO}_{3-\delta}$ は $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ より高い酸素貯蔵量を示すが、還元雰囲気下での構造安定性が乏しいという問題点がある。そこで、第 4 章では、</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	別 府 孝 介
<p>SrFeO_{3-δ}のFeサイトへのTi置換による構造強靱化について検討している．SrFe_{1-x}Ti_xO_{3-δ} ($x \leq 0.1$)は773 Kの水素還元処理によりブラウンミラライト構造へと構造が変化したことが、SrFe_{1-x}Ti_xO_{3-δ} ($x \geq 0.2$)は還元処理を施しても元のペロブスカイト構造を維持することを明らかにした．また、強靱なペロブスカイト構造をもつSrFe_{0.8}Ti_{0.2}O_{3-δ}はSrFeO_{3-δ}の5倍以上の酸素吸蔵速度を示すことも見出している．</p> <p>第5章では、優れた酸素貯蔵能をもつSr₃Fe₂O_{7-δ}に貴金属（PGM）を担持した触媒において、C₃H₆とCOを還元剤に用いたNO選択還元（自動車排気ガス浄化反応）について検討した．PGM/Sr₃Fe₂O_{7-δ}は酸素貯蔵能を持たないPGM/Al₂O₃と比較して幅広い酸素濃度領域で高いNO還元活性を示した．担体中の格子酸素は還元剤であるC₃H₆とCOの酸化により放出され、担体中に生成した酸素欠陥サイトは、酸素共存下においてもNO還元に有効に作用することを明らかにした．つまり、本触媒では、貴金属サイトだけでなく担体中の格子酸素および酸素欠陥サイトがNO選択還元に寄与していることを明らかにしている．</p> <p>第6章では、Pd/Sr₃Fe₂O_{7-δ}のFeサイトに遷移金属種を置換した触媒を用いて種々の酸素濃度におけるNO選択還元を行った成果が記されている．Pd/Sr₃Fe₂O_{7-δ}のNO還元活性はMn、CoおよびNiを添加することで向上し、その中でもPd/Sr₃(Fe_{0.8}Ni_{0.2})₂O_{7-δ}が最も幅広い酸素濃度域で高い活性を示すことを見出した．通常、Pd/Sr₃Fe₂O_{7-δ}触媒では、Feの4価から3価の価数変化のみで酸素の吸蔵および放出を行うが、Pd/Sr₃(Fe_{0.8}Ni_{0.2})₂O_{7-δ}ではNiの3価から2価の価数変化も利用できるようになるため、Pd/Sr₃(Fe_{0.8}Ni_{0.2})₂O_{7-δ}の酸素貯蔵量はPd/Sr₃Fe₂O_{7-δ}と比較して向上していた．そのため、Pd/Sr₃(Fe_{0.8}Ni_{0.2})₂O_{7-δ}触媒は、無添加触媒のものに比べ有効に固体内酸化還元反応を利用することが可能になり、幅広い酸素濃度域で高いNO還元活性を示したものと結論している．</p> <p>第7章では、SrFe_{1-x}Ti_xO_{3-δ}にPdを担持した触媒によるNO選択還元について検討を行っている．Pd/SrFeO_{3-δ}触媒へのTi添加により、低温域で高いNO還元活性を示すことを見出した．最も高い触媒活性を示したPd/SrFe_{0.2}Ti_{0.8}O_{3-δ}触媒はPd/Al₂O₃と比較して高い耐熱性を持っていた．Al₂O₃担体上のPdO種は高温下において急激に焼結が進行するのに対し、SrFe_{0.2}Ti_{0.8}O_{3-δ}上のPdO種では顕著な焼結は起こらなかった．この結果は、Ti-rich組成をもつSrFe_{1-x}Ti_xO_{3-δ}担体上のPdO種は担体に強くアンカーされていることを示している．さらに、第4章で言及した本担体の有する酸素貯蔵能が、酸素濃度変動下でのNO選択還元に対して高い触媒活性の維持に寄与していることも明らかにした．以上の結果は、高い耐熱性と触媒活性を併せもつPd/SrFe_{1-x}Ti_xO_{3-δ}触媒の創製に成功していることを示しており、SrFe_{1-x}Ti_xO_{3-δ}担体が実用上極めて有用であることを明らかにしている．</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、自動車排気ガス浄化を指向したペロブスカイト型 Sr-Fe 系複合酸化物の酸素貯蔵能およびその触媒担体効果に関する研究成果をまとめたものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

1. Sr-Fe 系複合酸化物の酸素貯蔵能

Sr-Fe 系複合酸化物である $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ および $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ の還元雰囲気下での構造安定性および酸素貯蔵能について評価したところ、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ は $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ と比較して還元条件において高い構造安定性を有しており、トポタクティックな酸素の吸蔵放出が可能であることを見出している。また、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ は既存材料である $\text{Pt/Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$ を越える酸素貯蔵能を示し、その代替材料として適用可能であると結論している。

2. 表面修飾、バルク修飾による酸素貯蔵能の更なる高性能化

$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ の酸素貯蔵能の向上を目指し、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ への Pd の担持効果ならびに $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ の Fe サイトへの遷移金属の添加効果について検討を行った結果、格子酸素の放出速度は、 Sr-Fe 系複合酸化物の表面酸素と水素の反応性に加えて酸素放出前後の微細な構造変化にも大きく依存していることを見出している。また、構造安定性の乏しい $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ へ Ti を添加することで、還元時の構造安定性が向上することを明らかにしており、さらにこの高い構造安定性をもつ $\text{SrFe}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ は $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ に比べ 5 倍以上の酸素吸蔵速度を示すことを見出している。

3. 自動車排気ガス浄化触媒への応用

$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ 担持貴金属触媒を自動車三元触媒に応用し、 NO 選択還元について詳細に検討を行なっている。通常、活性サイトとされている貴金属表面だけでなく、担体の格子酸素および酸素欠陥サイトが反応に寄与していることを明らかにしている。さらに担体中の鉄を他の遷移金属で置換することで格子酸素および酸素欠陥サイトの効率的な利用が可能となり、触媒活性の高活性化を達成している。加えて、 $\text{Pd/SrFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ 上での NO 選択還元に関する検討も行っており、 $\text{SrFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ 上に強くアンカーされた PdO 種が反応に有効に作用することを見出している。その結果、高い耐熱性と触媒活性を併せもつ $\text{Pd/SrFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ 触媒の創製に成功している。

以上、本論文は、 Sr-Fe 系複合酸化物が高効率な新規自動車排ガス処理触媒担体であることを明らかにしたものである。特に、 Sr-Fe 系複合酸化物のトポタクティックな酸素の挿入および脱離が触媒反応に有効に作用することを明確にし、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 30 年 2 月 21 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

要旨公開可能日：平成 30 年 6 月 1 日以降